

3/18/04

526, 394

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 3 月 18 日 (18.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/022479 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B82B 1/00, 3/00,  
G01N 37/00, C01B 37/02, B01J 19/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011386

(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 5 日 (05.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-260500 2002 年 9 月 5 日 (05.09.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 学校法人東京薬科大学 (TOKYO UNIVERSITY OF PHARMACY AND LIFE SCIENCE) [JP/JP]; 〒192-0392 東京都八王子市堀之内1432-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内田 達也 (UCHIDA, Tatsuya) [JP/JP]; 〒190-0022 東京都立川市

錦町5-8-23 グレースフルリヴェレット101  
Tokyo (JP). 藤原 祺多夫 (FUJIWARA, Kitao) [JP/JP]; 〒336-0018 埼玉県さいたま市南本町1-8-5-905  
Saitama (JP).(74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA, Toshio); 〒150-0042  
東京都渋谷区宇田川町37-10 麻仁ビル6階  
Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

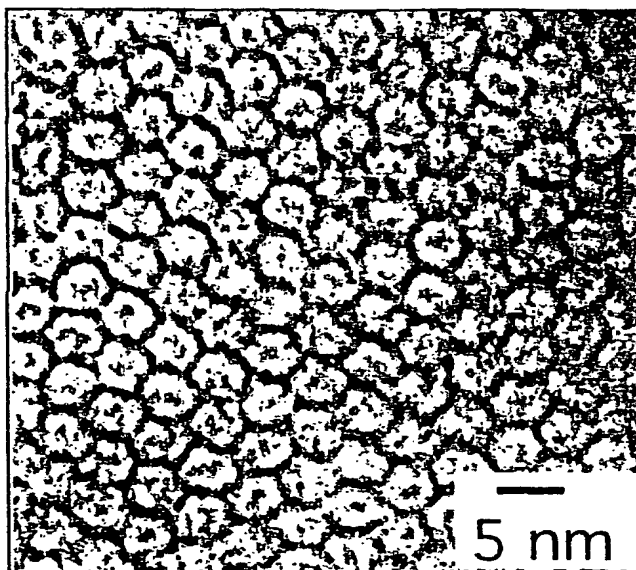
— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NANOCHANNEL STRUCTURE CONTAINING FUNCTIONAL MOLECULE AND THIN FILM THEREOF

(54) 発明の名称: 機能性分子含有ナノチャンネル構造体とその薄膜



Best Available Copy

(57) Abstract: A nanochannel structure with an oxide layer containing a surfactant micelle contains a functional molecule in a nanochannel. New applications as a functional material can be opened to a substance having a nanometer-sized pore by the technique on a hydrophobic site which is brought by the presence of the surfactant that is used during the production of the substance.

[続葉有]

WO 2004/022479 A1



---

(57) 要約: 酸化物層が界面活性剤ミセルを内包しているナノチャンネル構造体において、機能性分子がナノチャンネル内に含有されているものであり、ナノメートルサイズの細孔をもつ物質について、その作成過程に用いられていた界面活性剤の存在が与える疎水場に着目し、機能性材料としての展開を可能にする新しい技術的手段とする。

## 明 細 書

### 機能性分子含有ナノチャンネル構造体とその薄膜

#### 技術分野

この出願の発明は、機能性分子含有ナノチャンネル構造体とその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、生化学分析、微量成分分析等のための分析チップ（デバイス）やセンサー、あるいはマイクロリアクター等として、医学、衛生、産業、農業、さらには環境評価等の広範囲な領域において有用な、機能性分子をナノメートルサイズの細孔（ナノチャンネル）内に含有させた新しい機能性の構造体とその製造方法に関するものである。

#### 背景技術

従来より、ナノメートルサイズの細孔に注目して、この細孔（メソポーラス）物質を作製することが検討されてきている。これらの従来の検討では、アルコキシシラン化合物の加水分解を界面活性剤の存在下に行うことで、界面活性剤を鑄型として細孔をもつ物質を形成している。たとえば、従来の技術としては、マイカ基板上へのメソポーラス物質の作製（文献1）や溶媒の蒸発によるメソポーラス薄膜の作製（文献2）、メソポーラス薄膜のパターニングとシランカップリング剤による機能化（文献3）等が報告されている。

文献1： Hong Yang, et al., Nature, vol. 379, 22 Feb. 1996, p. 703-705

文献2： Yun feng Lu, et al., Nature, vol. 389, 25 Sep. 1997, p. 364-368

文献3： Hongyou Fan, et al., Nature, vol. 405, 4May 2000, p. 56-60

しかしながら、たとえば以上のような検討にもかかわらず、ナノメートルサイズの細孔をもつ物質、その薄膜についての機能性材料としての技術的展開は、pHセンサーとしての応用等について示唆されているものの、

ほとんど進展していないのが実情である。

その理由の一つとしては、従来の技術においては、細孔形成のための鋳型として界面活性剤を使用しているが、この界面活性剤は焼成によって除去されており、界面活性剤による疎水場については着目されていないことがある。機能性材料としての展開のためには、この疎水場はもっと注目されてよい。

そこで、この出願の発明は、以上のとおりの事情に鑑みてなされたものであって、ナノメートルサイズの細孔をもつ物質について、その作製過程に用いられていた界面活性剤の存在が与える疎水場に着目し、機能性材料としての展開を可能にする新しい技術的手段を提供することを課題としている。

#### 発明の開示

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、酸化物層が界面活性剤ミセルを内包しているナノチャンネル体において、機能性分子がナノチャンネル内に含有されていることを特徴とする機能性分子含有ナノチャンネル構造体を提供する。

また、第2には、酸化物層は、珪素酸化物を主として構成されていることを特徴とする機能性分子含有ナノチャンネル構造体を、第3には、機能性分子はキレート分子であることを特徴とする機能性分子含有ナノチャンネル構造体を、第4には、以上いずれかのナノチャンネル構造体が固体基板上に膜状に配設されていることを特徴とする機能性分子含有ナノチャンネル薄膜を、第5には、ナノチャンネル構造体が固体基板上に三次元で多層堆積されていることを特徴とする機能性分子含有ナノチャンネル薄膜を提供する。

そして、この出願の発明は、第6には、酸化物形成性アルコキシド化合物と界面活性剤含有の酸性アルコール水溶液を加熱して酸化物層が界面活性剤ミセルを内包するナノチャンネル体を生成させ、次いでこのナノチャ

ンネル体内に機能性分子を含浸させることを特徴とする機能性分子含有ナノチャンネル構造体の製造方法を提供し、第7には、固体基板上で加熱してその表面にナノチャンネル体を生成させ、次いでナノチャンネル内に機能性分子を含浸させることを特徴とする機能性分子含有ナノチャンネル薄膜の製造方法を提供する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例におけるナノチャンネル構造体の薄膜についてのX線回折の結果を例示した図である。

図2は、粉末試料の透過型電子顕微鏡像を示した図である。

図3は、ナノチャンネル構造体薄膜を模式的に示した図である。

図4は、実施例におけるTEOS含有率と膜厚との関係を例示した図である。

図5は、ピレンの分子構造を示した図である。

図6は、薄膜に捕集されたピレンの蛍光スペクトルをピレン濃度との関係において例示した図である。

図7は、薄膜蛍光強度のピレン濃度依存性を例示した図である。

図8は、ナノチャンネル内に捕集されたピレンとクロロホルム中ピレンの発光スペクトルを例示した図である。

図9は、8-キノリノール-5-2スルホン酸(Qs)の分子構造を示した図である。

図10は、濃度の異なる水溶液からナノチャンネル内に捕集されたQsの蛍光スペクトルを例示した図である。

図11は、薄膜蛍光強度のQs濃度依存性を例示した図である。

図12は、疎水化処理剤としてのMPSの添加による界面活性剤ミセルの溶出抑制の効果を、水晶振動子における周波数の時間変動として例示した図である。

発明を実施するための最良の形態

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

なによりも特徴的なことは、この出願の発明においては、ナノチャンネル構造体として、酸化物層が界面活性剤ミセルを内包してナノチャンネル内を疎水的な場として保持していることであり、また、この疎水的な場に各種の機能性分子が含有されていることである。このような特異な構造可能とするナノチャンネル構造体は、後述の実施例においてもシリカ層の場合として模式的に示しているように、たとえば図2の構成として考慮されるものである。

このナノチャンネル構造体は、この出願の発明においては、前記のとおり、原料としての酸化物形成性アルコキシド化合物と界面活性剤含有の酸性アルコールから、加熱もしくは乾燥によって、酸化物層が界面活性剤ミセルを内包するようにして作製することができる。上記溶液の原料濃度が比較的希薄な場合は蒸発乾固の過程でミセルが形成され、それらが鋳型となってナノチャンネル構造体が形成される。一方、原料濃度が濃厚な場合は高温加圧下で原料等が熔融し、その過程でナノチャンネル構造体が形成される。

この場合の酸化物形成性アルコキシド化合物としては、ナノチャンネル構造体の酸化物層を形成するものであれば各種のものであってよい。たとえば代表的には、珪素酸化物層を形成するものとして珪素アルコキシド化合物が挙げられるが、この他にも、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、タンタル、ニオブ、ガリウム、希土類元素等の各種のもののアルコキシドを考慮することができる。

これらのアルコキシド化合物とともに使用される界面活性剤については各種のものが考慮されてよく、たとえば代表的なものとしてはイオン性界面活性剤としての第四級アンモニウム塩型の界面活性剤で挙げられる。また、スルホン酸型のものも挙げられる。ポリエーテル型ノニオン型界面活

性剤であってもよい。ただ、なかでも好適なものの一つは、カチオン性の第四級アンモニウム塩型のものである。

アルコキシド化合物と界面活性剤との使用割合については、その両者の種類等によって相違し、特に限定的ではないが、一般的には、アルコキシド化合物に対する界面活性剤のモル比として、0.01～0.5を目安とすることができる。

アルコキシド化合物と界面活性剤は酸性の水溶液中で混合し、加熱する。この際の加熱温度については、還流温度までとすることができる。酸性条件とするために、塩酸や硫酸、あるいは有機酸を混合することができる。また、水溶液中には、低沸点のエタノール、プロパノール、メタノール等のアルコールを共存させるのが好ましい。

加熱後に溶液を固体基板上に展開するか、固体基板上で前記の溶液を加熱してもよい。こうすることによって、図3に模式的に示したようなナノチャンネル構造体の薄状物が得られることになる。これは薄膜と呼ぶことができる。もちろん、固体基板は各種のものであってもよい。マイカ・アルミナ等のセラミックス基板でもよいし、金属や有機高分子の基板であってもよい。

固体基板を用いる場合であっても、あるいはこれを用いない場合において、ナノチャンネル構造体は、ナノ粒子状の超微粒子とすることもできる。

たとえば以上のようなプロセスによって作製することのできる界面活性剤ミセルを酸化物層に内包しているナノチャンネル構造体については、次に、そのミセル内に、つまりナノチャンネル内に機能性分子を含浸させることができる。この含浸は、機能性分子の溶液を用いることによって簡便に行うことができる。

もちろん、機能性分子は各種のものであってよい。たとえば発光性分子、キレート性分子、生反応性分子等の各種のものが考慮される。また、DNA、タンパク質、酵素等の高分子や生物物質であってもよい。機能性分子の種類やその用途に応じて、この出願の発明による機能性分子含有ナノチ

チャンネル構造体はこれまでに知られていない有用材料を提供することになる。

また、この出願の発明においては、前記ナノチャンネル構造体の疎水性の保持についての方法も提供する。すなわち、前記ナノチャンネル構造体を水または水性溶液に浸漬すると、ナノチャンネル（細孔）に内包されている界面活性剤ミセルの一部が水または水性溶液中に溶出し、ナノチャンネル内の疎水性が時間とともに低下することがある。そこで、このような場合には、あらかじめナノチャンネル内壁を疎水化处理し、界面活性剤ミセルとこの内壁との疎水性相互作用を増すことで、水または水性溶液中への界面活性剤ミセルの溶出を抑えるようにする。

この出願の発明におけるこのような疎水化处理には、ナノチャンネル体との親和性等を考慮しての疎水化处理剤を用いることができる。たとえばナノチャンネル体が珪素酸化物により構成されている場合には、適宜なシランカップリング剤、より具体的にはメルカプトプロピル基を有するシランカップリング剤を好適なものとして考慮される。

このような疎水化处理の条件については実験的に適宜に選定されてよい。より好適な方法としては、前記のようなこの出願の発明のナノチャンネル構造体あるいはナノチャンネル薄膜の製造において、ナノチャンネル体の形成時に前記疎水化处理剤を界面活性剤とともに添加して含有させておくことが考慮される。

ナノチャンネル体形成のためのアルコキシド化合物と界面活性剤に対する添加割合としては、たとえばシランカップリング剤等の疎水化处理剤を、前者に対してのモル比0.3～1.2倍、後者に対してのモル比3～20倍程度とすることが考慮される。

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しく発明の実施の形態について説明する。もちろん、以下の例によって発明が限定されることはない。



## 実施例

以下の手順に従って、界面活性分子集合体（ミセル）を鋳型として、ナノメートルサイズの細孔（ナノチャンネル）構造を有するシリカー界面活性剤複合体薄膜を作製した。また、ナノチャンネル内のミセルによる疎水環境を利用し、各種機能性分子を水溶液中からナノチャンネル内に捕集した。これによって薄膜に新たな機能を容易に付与することを可能とした。

### 1. 薄膜の作製

#### <薄膜作製用溶液の調製>

・溶液の組成（モル比）を次のとおりとした。

TEOS : EtOH : H<sub>2</sub>O : HCl : CTAB = 1 : 8.8 : 5.0 : 0.004 : 0.075

CTAB : セチルトリメチルアンモニウムブロミド

TEOS : オルトけい酸テトラエチル

① EtOH 9.7 mL, TEOS 12.3 mL,  $2.78 \times 10^{-3}$  M HCl 1 mL を混合し 60℃ で 90 分還流した。

② 還流後の溶液に EtOH 18.4 mL, CTAB 1.519 g,  $5.48 \times 10^{-2}$  M HCl 4 mL を加えて 30 分攪拌した。

#### <薄膜の作製>

① 前記調製により得られた薄膜溶液 350  $\mu$ L を、洗浄、乾燥したガラス基板上へ滴下し、

② 回転塗布（spin-coat 法）（4000 rpm, 30 sec）した。

#### <薄膜の乾燥>

spin-coat した後、常温で 1 時間乾燥した。

#### <アルカリ処理>（薄膜にふくまれている HCl の中和）

・使用するアルカリ緩衝液（NH<sub>4</sub>Cl - NH<sub>3</sub>）

0.1 M NH<sub>4</sub>Cl と 0.1 M NH<sub>3</sub> aq を混合（約 pH 10）

① 乾燥させた薄膜をアルカリ緩衝液へ 20 分浸漬した。

② アルカリ緩衝液を超純水で置換しながらすすぎ、超純水に 20 分浸

積した。

## 2. 薄膜のキャラクタリゼーション

### <X線回折>

前記プロセスにより得られた薄膜について、図1には、そのX線回折の結果を示し、図2には、粉末試料の透過型電子顕微鏡写真を示した。 $2\theta$ が約 $2.0^\circ$ に明確なピークがみられ、ナノメートルオーダーの周期構造が薄膜内に形成されたことがわかる。ナノチャンネルが図2に示すようなハニカム構造をとっているものと仮定すると、この $2\theta$ 値から隣接したチャンネル間の距離は $4.15\text{ nm}$ と算出される。シリカ壁の厚みを $1\text{ nm}$ とすると、チャンネルの孔径はおよそ $3\text{ nm}$ 程度であると推定できる。またX線回折と示差走査熱量の同時測定により、 $300^\circ\text{C}$ まで界面活性分子がチャンネル内に存在し、ミクロな秩序構造に顕著な変化がないことを確認した。

### <膜厚>

エリプソメトリー及び原子間力顕微鏡により段差測定によって得られた膜厚はほぼ同一であり、およそ $390\text{ nm}$ であった。次に、薄膜作製用溶液をエタノールで希釈し、膜厚の制御を試みた。図3は、薄膜作製用溶液におけるTEOSのモル分率に対して、膜厚をプロットしたものである。膜厚はTEOSの含有量にほぼ比例していることが明らかとなった。

## 3. 機能性分子の含有

### <ピレン>

蛍光性機能分子として知られるピレン（図5）のナノチャンネルへの捕集を試みた。濃度の異なるピレン水溶液を用意し、前記薄膜を20分間浸漬した。風乾後、薄膜からの蛍光を蛍光光度計で測定した。その結果を図6および図7に示す。水溶液におけるピレン濃度が $0.1$ ,  $0.5$ ,  $1.0$ ,  $2.0\text{ }\mu\text{M}$ と増加するのに従って蛍光強度も増大することがわかる。また、図8に示すように、ナノチャンネル内に捕集されたピレンの蛍光スペクトル（実線）は、クロロホルム溶液中の蛍光スペクトル（点線）とよ

く一致し、水溶液中やガラス表面に吸着したもののスペクトルとは明らかに異なる。一般に、ピレンの蛍光スペクトルにおける振動構造は、分子近傍の極性環境を鋭敏に反映する。このことから、ピレンはガラス表面に吸着したものではなく、チャンネル内に捕集されていることがわかる。また、ナノチャンネル内の疎水環境クロロホルム溶媒と同程度であり、チャンネル内ミセルーピレンの疎水性相互作用によって膜内に捕集されたものと判断される。

#### <8-キノリノール-5-スルホン酸>

金属イオンを蛍光検出するための蛍光性キレート分子としてよく知られる8-キノリノール-5-スルホン酸（図9、以下Qsとする）のナノチャンネルへの捕集を試みた。濃度の異なる水溶液を用意し、薄膜を20分間浸漬した。風乾後、薄膜からの蛍光を蛍光光度計で測定した。その結果を図10および図11に示す。薄膜に捕集されたQsからの発光は浸漬溶液におけるQs濃度とともに増加しており、50  $\mu$ M程度で飽和に達していることがわかる。この結果は、分子内に極性の高い官能基があっても、分子内の疎水的な部分によってナノチャンネル内の疎水環境に捕集されることを示しており、様々な機能性有機分子をナノ空間内に捕捉、集積することが可能であることが実証された。

#### 4. 疎水化処理

前記1.における薄膜の作製に際し、薄膜作製用溶液にMPS（3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン）を次の割合で添加した。

##### <モル比>

(A) TEOS : MPS : CTAB = 1 : 1 : 0.075

(B) TEOS : MPS : CTAB = 1 : 0.1 : 0.075

そして、この薄膜作製の溶液(A)(B)の各々を金電極上へ滴下して乾燥させることにより水晶振動子金電極上にナノチャンネル体の薄膜を固定化した。

このものを超純水中に静置し、QCM（水晶振動子微量天秤法）で時間

による周波数の変化を測定した。

その結果を図 1 2 に例示した。

図 1 2 からは、M P S の添加量が少ない場合（B）には、周波数が安定せず増加することがわかる。このことは、界面活性剤ミセルが水中に溶出するために質量が減少することを意味する。一方、M P S の添加量が多い場合（A）には、周波数が安定していることがわかる。前記ミセルの溶出が抑えられている。

前記ミセルが溶出する場合（B）には、ナノチャンネル細孔内の疎水場が崩壊するため、機能性分子の捕集量が低下するが、溶出を抑えることで、細孔内の疎水場が維持可能となる。

なお、M P S の添加については、前記の場合には、T E O S に対してのモル比で、0. 5 以上とすること、C T A B に対してのモル比で 5 倍以上とすることが望ましいことが確認されている。

#### 産業上の利用可能性

この出願の発明によって、以上詳しく説明したとおり、ナノメートルサイズの細孔をもつ物質について、その作製過程に用いられていた界面活性剤の存在が与える疎水場に着目し、機能性材料としての展開を可能にする新しい技術的手段が提供される。

## 請求の範囲

1. 酸化物層が界面活性剤ミセルを内包しているナノチャンネル体において、機能性分子がナノチャンネル内に含有されていることを特徴とする機能性分子含有ナノチャンネル構造体。
2. 酸化物層は、珪素酸化物を主として構成されていることを特徴とする請求項1の機能性分子含有ナノチャンネル構造体。
3. 機能性分子はキレート分子であることを特徴とする請求項1の機能性分子含有ナノチャンネル構造体。
4. ナノチャンネル体は疎水化処理されていることを特徴とする請求項1の機能性分子含有ナノチャンネル構造体。
5. ナノチャンネル体は、疎水化処理剤を含有していることを特徴とする請求項4の機能性分子含有ナノチャンネル構造体。
6. 酸化物層が珪素酸化物を主として構成されているナノチャンネル体にシランカップリング剤を含有していることを特徴とする請求項5の機能性分子含有ナノチャンネル構造体。
7. 請求項1ないし6のいずれかのナノチャンネル構造体が固体基板上に膜状に配設されていることを特徴とする機能性分子含有ナノチャンネル薄膜。
8. ナノチャンネル構造体が固体基板上に三次元で多層堆積されていることを特徴とする請求項7の機能性分子含有ナノチャンネル薄膜。
9. 酸化物形成性アルコキシド化合物と界面活性剤含有の酸性アルコール水溶液より酸化物層が界面活性剤ミセルを内包するナノチャンネル体を生成させ、次いでこのナノチャンネル体内に機能性分子を含浸させることを特徴とする機能性分子含有ナノチャンネル構造体の製造方法。
10. 請求項9の方法において、酸性アルコール水溶液に疎水化処理剤を添加することを特徴とする機能性分子含有ナノチャンネル構造体の製造方法。

11. 請求項10の方法において、固体基板上で加熱もしくは乾燥してその表面にナノチャンネル体を生成させ、次いでナノチャンネル内に機能性分子を含浸させることを特徴とする機能性分子含有ナノチャンネル薄膜の製造方法。

図 1

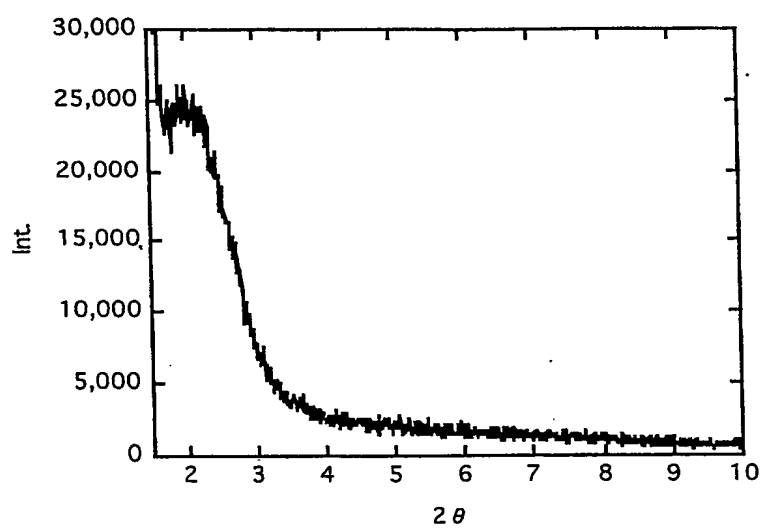


図 2

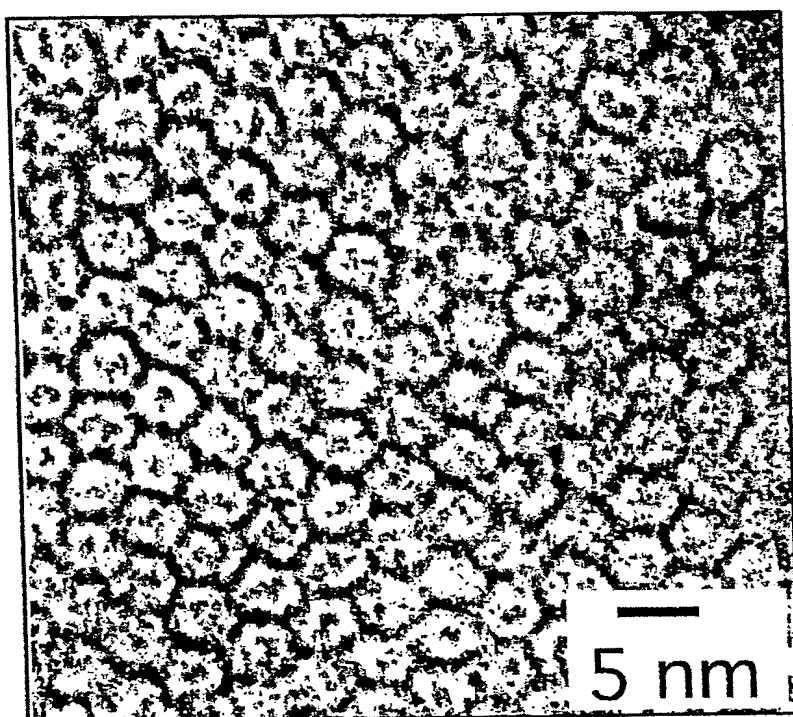




図 3

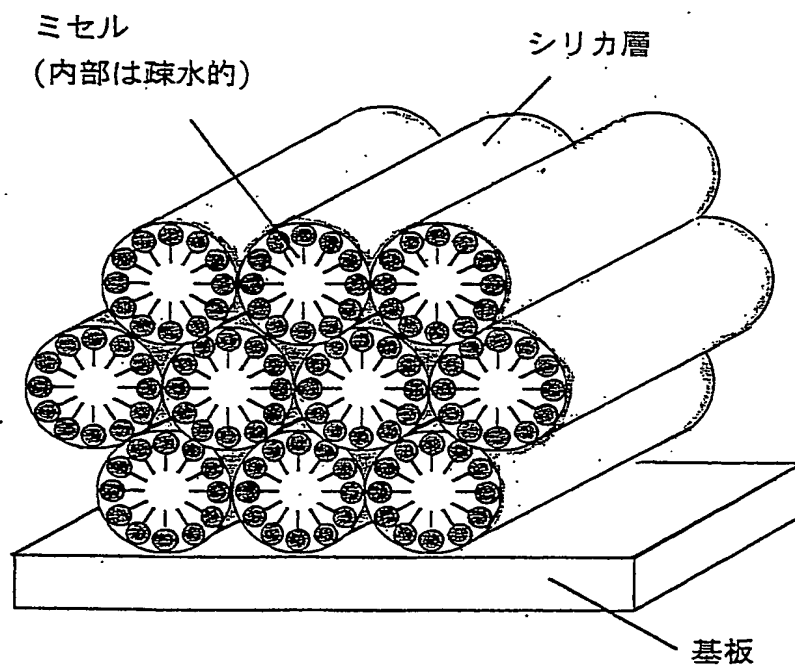


図 4

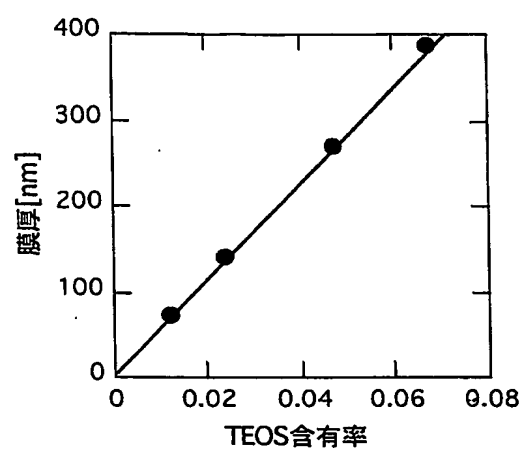


図 5

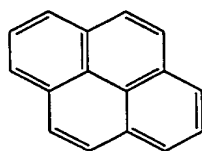


図 6

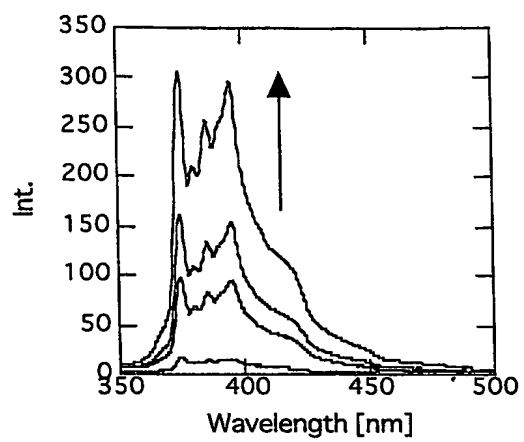


図 7

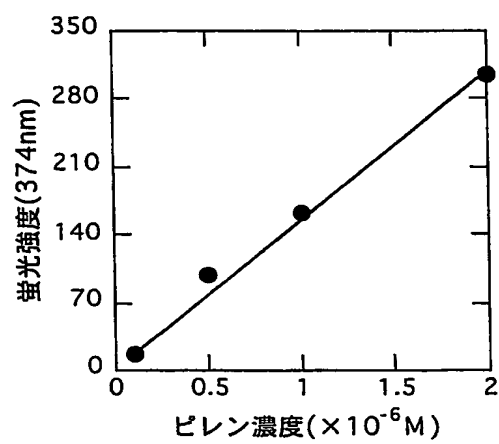


図 8

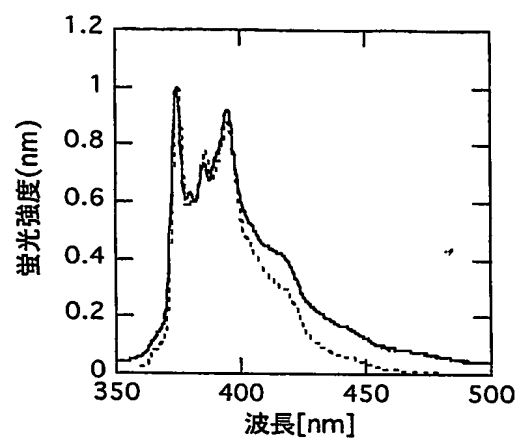


図 9

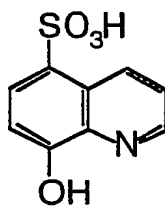


図 10

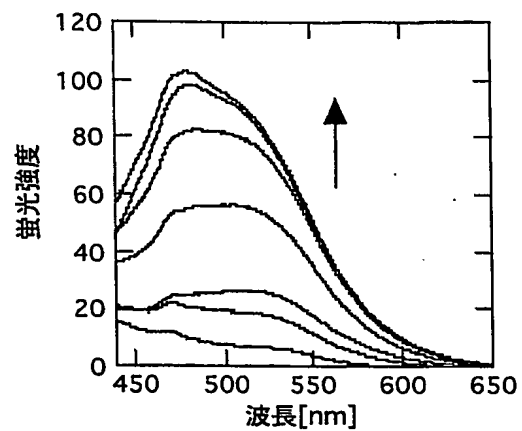


図 11

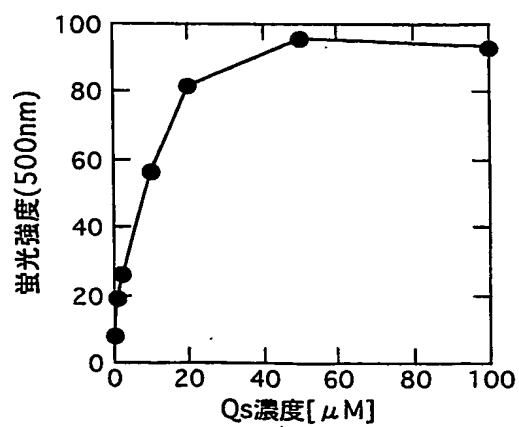
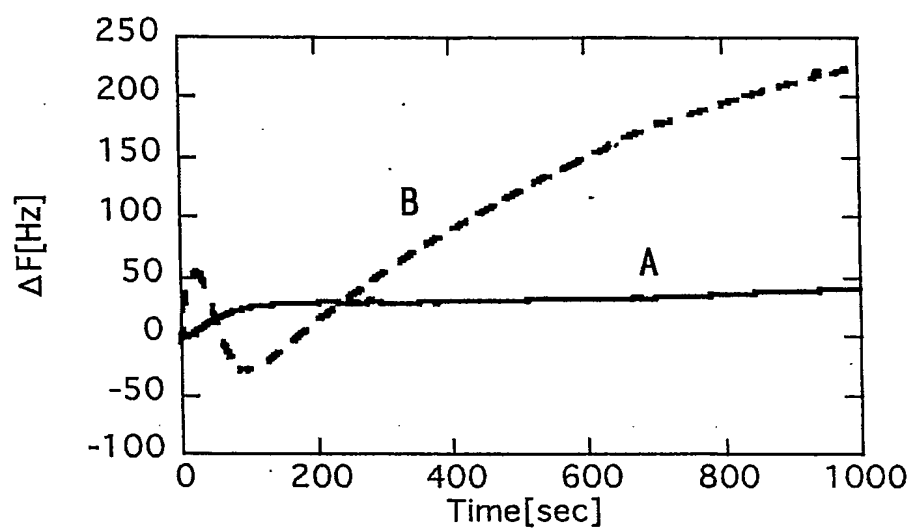


図 12



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11386

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B82B1/00, 3/00, G01N37/00, C01B37/02, B01J19/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B82B1/00-3/00, C01B33/20-39/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-226572 A (Canon Inc.), 15 August, 2000 (15.08.00), Full text (particularly, Par. Nos. [0014], [0017] to [0020], [0029]; example 3) (Family: none)	1, 2, 7-9 3-6, 10, 11
Y	JP 11-106324 A (Shiseido Co., Ltd.), 20 April, 1999 (20.04.99), Claims; Par. No. [0063] (Family: none)	3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
17 December, 2003 (17.12.03)

Date of mailing of the international search report  
13 January, 2004 (13.01.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11386

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/65085 A1 (THE GOVERNING COUNCIL OF THE UNIVERSITY OF TORONTO), 16 December, 1999 (16.12.99), The whole document (especially, page 2, lines 6 to 16; page 5, line 18 to page 6, line 6; page 10, lines 10 to 18) & EP 1092240 A & US 6319427 B1 & JP 2002-518833 A	1-11
Y	Nature, Vol.405, pages 56 to 60, Hongyou Fan et al., "Rapid prototyping of patterned functional nanostructures", 04 May, 2000 (04.05.00), page 56, right column, lines 18 to 48; page 59, right column, 'Experimental procedures'	4-6,10,11



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B82B1/00, 3/00, G01N37/00  
C01B37/02, B01J19/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B82B1/00-3/00, C01B33/20-39/54

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-226572 A(キャノン株式会社), 2000.08.15, 全文 (特に [0014], [0017]-[0020], [0029], 実施例3), (ファミリーなし)	1, 2, 7-9
Y		3-6, 10, 11
Y	JP 11-106324 A(株式会社資生堂), 1999.04.20, 特許請求の範囲, [0063], (ファミリーなし)	3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.12.03

国際調査報告の発送日

13.01.04

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 秀樹



2M

3154

電話番号 03-3581-1101 内線 6480

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 99/65085 A1 (THE GOVERNING COUNCIL OF THE UNIVERSITY OF TORONTO), 1999. 12. 16, the whole document (especially p. 2 lines 6-16, p. 5 line 18- p. 6 line 6, p. 10 lines 10-18) & EP 1092240 A & US 6319427 B1 & JP 2002-518833 A	1-11
Y	Nature, Vol. 405, p. 56-60, Hongyou Fan et. al., "Rapid prototyping of patterned function al nanostructures", 2000. 05. 04, p. 56 right-column lines 18-48, p. 59 right-column 'Experiment al procedures'	4-6, 10, 11

特 許 協 力 条 約

PCT

特許性に関する国際予備報告 (特許協力条約第二章)

(法第12条、法施行規則第56条)  
(PCT36条及びPCT規則70)

REC'D 04 JAN 2005

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 03-F-061PCT	今後の手続きについては、様式PCT/IPEA/416を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP03/11386	国際出願日 (日.月.年) 05.09.2003	優先日 (日.月.年) 05.09.2002
国際特許分類 (IPC) Int. Cl <sup>7</sup> B82B1/00, 3/00, G01N37/00 C01B37/02, B01J19/00		
出願人 (氏名又は名称) 学校法人 東京薬科大学		

1. この報告書は、PCT35条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。  
法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

3. この報告には次の附属物件も添付されている。

a ☐ 附属書類は全部で ページである。

☐ 補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面の用紙 (PCT規則70.16及び実施細則第607号参照)

☐ 第I欄4. 及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙

b ☐ 電子媒体は全部で (電子媒体の種類、数を示す)。  
配列表に関する補充欄に示すように、コンピュータ読み取り可能な形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。(実施細則第802号参照)

4. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

☒ 第I欄 国際予備審査報告の基礎

☐ 第II欄 優先権

☐ 第III欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成

☐ 第IV欄 発明の単一性の欠如

☒ 第V欄 PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明

☐ 第VI欄 ある種の引用文献

☐ 第VII欄 国際出願の不備

☐ 第VIII欄 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 09.04.2004	国際予備審査報告を作成した日 13.12.2004	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 秀樹	2M 3154
電話番号 03-3581-1101 内線 6480		

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (2004年1月)

第I欄 報告の基礎

1. この国際予備審査報告は、下記に示す場合を除くほか、国際出願の言語を基礎とした。

☐ この報告は、\_\_\_\_\_ 語による翻訳文を基礎とした。  
それは、次の目的で提出された翻訳文の言語である。

- ☐ PCT規則12.3及び23.1(b)にいう国際調査  
☐ PCT規則12.4にいう国際公開  
☐ PCT規則55.2又は55.3にいう国際予備審査

2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に回答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。)

☒ 出願時の国際出願書類

☐ 明細書

第 \_\_\_\_\_ ページ、出願時に提出されたもの  
第 \_\_\_\_\_ ページ\*、 \_\_\_\_\_ 付けて国際予備審査機関が受理したもの  
第 \_\_\_\_\_ ページ\*、 \_\_\_\_\_ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

☐ 請求の範囲

第 \_\_\_\_\_ 項、出願時に提出されたもの  
第 \_\_\_\_\_ 項\*、PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
第 \_\_\_\_\_ 項\*、 \_\_\_\_\_ 付けて国際予備審査機関が受理したもの  
第 \_\_\_\_\_ 項\*、 \_\_\_\_\_ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

☐ 図面

第 \_\_\_\_\_ ページ/図、出願時に提出されたもの  
第 \_\_\_\_\_ ページ/図\*、 \_\_\_\_\_ 付けて国際予備審査機関が受理したもの  
第 \_\_\_\_\_ ページ/図\*、 \_\_\_\_\_ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

☐ 配列表又は関連するテーブル

配列表に関する補充欄を参照すること。

3. ☐ 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図  
☐ 配列表(具体的に記載すること)  
☐ 配列表に関連するテーブル(具体的に記載すること) \_\_\_\_\_

4. ☐ この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図  
☐ 配列表(具体的に記載すること)  
☐ 配列表に関連するテーブル(具体的に記載すること) \_\_\_\_\_

\* 4. に該当する場合、その用紙に“superseded”と記入されることがある。

第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲 3-6, 10, 11	有 無
	請求の範囲 1, 2, 7-9	
進歩性 (IS)	請求の範囲	有 無
	請求の範囲 1-11	
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲 1-11	有 無
	請求の範囲	

## 2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

文献1: JP 2000-226572 A(キャノン株式会社), 2000.08.15

文献2: JP 11-106324 A(株式会社資生堂), 1999.04.20

文献3: JP 2002-241124 A(日本碍子株式会社), 2002.08.28

請求の範囲1, 2, 7-9:

国際調査報告に引用した文献1により新規性及び進歩性を有しない。

文献1には、界面活性剤ミセルを鑄型としたポーラスシリカに機能性分子を担持させる技術において、前記界面活性剤を除去することなく、前記界面活性剤の疎水部を利用することが開示されている(特に[0019]を参照)。

請求の範囲3:

文献1及び国際調査報告に引用した文献2により進歩性を有しない。

文献2には、界面活性剤ミセルを鑄型としたポーラスシリカの孔に、キレート剤を保持させることが記載されている(特に[0063]を参照)。

請求の範囲4-6, 10, 11:

文献1及び新たに引用する文献3により進歩性を有しない。

文献3には、界面活性剤ミセルを鑄型としたポーラスシリカに関して、構造の安定を図るために、メソ孔表面を疎水化处理することが記載されている(特に[0008]を参照)。

文献1及び3は、いずれも界面活性剤を鑄型としたポーラスシリカのメソ孔を利用する点で一致し、該メソ孔を安定に維持するという共通する課題を有するから、文献1に記載された発明において、文献3に記載されたように、メソ孔の表面を疎水化处理することは、当業者には容易に想到し得たことである。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**